

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年10月28日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/091784 A1

(51) 国際特許分類7: B01J 31/22, C07C 47/54, 49/78, 51/285, 53/126, 63/06, C07D 301/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005312

(22) 国際出願日: 2004年4月14日 (14.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-113778 2003年4月18日 (18.04.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 広田 将司 (HIROTA, Masaji) [JP/JP]; 〒7920009 愛媛県新居浜市星越町20-1 Ehime (JP). 萩谷 弘寿 (HAGIYA, Koji) [JP/JP]; 〒5670833 大阪府茨木市学園町5-4-405 Osaka (JP).

(74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: METAL CATALYST AND ITS USE

(54) 発明の名称: 金属触媒およびその用途

WO 2004/091784 A1

(57) Abstract: Disclosed is a metal catalyst which is obtained by bringing the following (A)-(D) into contact with each other: (A) at least one metal or metal compound selected from the group consisting of i) tungsten compounds composed of tungsten and an element of group IIIb, IVb, Vb or VIb, ii) molybdenum compounds composed of molybdenum and an element of group IIb, IVb, Vb or VIb, and iii) tungsten metals and molybdenum metals; (B) at least one compound selected from the group consisting of tertiary amine compounds, tertiary amine oxide compounds, nitrogen-containing aromatic compounds, and nitrogen-containing aromatic N-oxide compounds; (C) hydrogen peroxide; and (D) a phosphate compound.

(57) 要約: (A) i) タングステンと、第IIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるタングステン化合物、ii) モリブデンと第IIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族元素とからなるモリブデン化合物、およびiii) タングステン金属およびモリブデン金属、からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属または金属化合物と、(B) 三級アミン化合物、三級アミンオキシド化合物、含窒素芳香族化合物および含窒素芳香族N-オキシド化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物と、(C) 過酸化水素と、(D) リン酸化合物とを接触せしめてなる金属触媒を提供する。

明細書

金属触媒およびその用途

技術分野

本発明は、新規な金属触媒および該金属触媒の用途に関する。

5

背景技術

エポキシドは、樹脂をはじめとする各種化学製品およびその合成中間体等として重要な化合物であり、例えば、ジメチルオクタデシルアミンオキシドをリガンドとするタングステンペルオキソ錯体触媒を用い、シクロオクテンと過酸化水素を反応させて、シクロオクテンオキシドを製造する方法が記載されている（例えば特表平11-512335号公報）。

発明の開示

本発明によれば、オレフィンから、エポキシド、 β -ヒドロキシドペルオキシド化合物またはカルボニル化合物を容易に製造することができる。

すなわち本発明は、

(A) i) タングステンと、第 IIIb 族、第 IVb 族、第 Vb 族または第 VIb 族元素とからなるタングステン化合物、

ii) モリブデンと第 IIIb 族、第 IVb 族、第 Vb 族または第 VIb 族元素とからなるモリブデン化合物、および

iii) タングステン金属およびモリブデン金属、

からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属または金属化合物と、

(B) 三級アミン化合物、三級アミンオキシド化合物、含窒素芳香族化合物および含窒素芳香族N-オキシド化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物と、

(C) 過酸化水素と、

(D) リン酸化合物とを接触せしめてなる金属触媒（以下、本発明金属触媒と称する。）およびその用途を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明金属触媒について説明する。

(A) のうちタングステンと前記第 IIIb 族元素とからなるタングステン化合物としては、例えばホウ化タングステン等が、タングステンと第 IVb 族元素とからなるタングステン化合物としては、例えば炭化タングステン、ケイ化タングステン等が、タングステンと第 Vb 族元素とからなるタングステン化合物としては、例えばチッ化タングステン、リン化タングステン等が、タングステンと第 VIb 族元素とからなるタングステン化合物としては、例えば酸化タングステン、タングステン酸、タングステン酸二ナトリウム、硫化タングステン等が例示される。

モリブデンと第 IIIb 族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えばホウ化モリブデン等が、モリブデンと第 IVb 族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えば炭化モリブデン、ケイ化モリブデン等が、モリブデンと第 Vb 族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えばチッ化モリブデン、リン化モリブデン等が、モリブデンと第 VIb 族元素とからなるモリブデン化合物としては、例えば酸化モリブデン、モリブデン酸、硫化モリブデン等が例示される。

かかる金属もしくは金属化合物のなかでも、タングステン金属、ホウ化タングステン、タングステン酸二ナトリウム、モリブデン金属が特に好ましい。また、これら金属もしくは金属化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。また、粒径の細かい金属もしくは金属化合物を用いることが、金属触媒の調製をより容易にするという点で好ましい。

(B) 群の化合物うち、三級アミンとしては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ (n-プロピル) アミン、トリイソプロピルアミン、トリ (n-ブチル) アミン、トリイソブチルアミン、トリ (n-ペンチル) アミン、トリ (n-ヘキシル) アミン、トリ (n-ヘプチル) アミン、トリ (n-オクチル) アミン、トリ (n-ノニル) アミン、トリ (n-デシル) アミン、トリ (n-ドデシル) アミン、トリ (n-テトラデシル) アミン、トリ (n-ヘキサデシル) アミン、トリ (n-オクタデシル) アミン、ジメチルエチルアミン、ジメチル (n-プロピル) アミン、ジメチルイソプロピルアミン、ジメチル (n-ブチル) アミン、ジメチルイソブチルアミン、ジメチル (n-ペ

ンチル) アミン、ジメチル (n-ヘキシル) アミン、ジメチル (n-ヘプチル) アミン、ジメチル (n-オクチル) アミン、ジメチル (n-ノニル) アミン、ジメチル (n-デシル) アミン、ジメチル (n-ウンデシル) アミン、ジメチル (n-ドデシル) アミン、ジメチル (n-テトラデシル) アミン、ジメチル (n-ヘキサデシル) アミン、ジメチル (n-オクタデシル) アミン、
5 メチルジエチルアミン、ジ (n-プロピル) メチルアミン、ジイソプロピルメチルアミン、ジ (n-ブチル) メチルアミン、ジイソブチルメチルアミン、ジ (n-ペンチル) メチルアミン、ジ (n-ヘキシル) メチルアミン、ジ (n-ヘプチル) メチルアミン、ジ (n-オクチル) メチルアミン、ジ (n-ノニル) メチルアミン、ジ (n-デシル) メチルアミン、ジ (n-ドデシル) メチルアミン、ジ (n-ヘキサデシル) メチルアミン、ジ (n-オクタデシル) メチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジ (n-ブチル) ベンジルアミン、ジ (n-ヘキシル) ベンジルアミン、ジ (n-オクチル) ベンジルアミン、ジ (n-デシル) ベンジルアミン、ジ (n-ノニル) ベンジルアミン、ジ (n-オクタデシル) ベンジルアミン、N, N-ジメチルアニリン、
10 N, N-ジ (n-ブチル) アニリン、N, N-ジ (n-ヘキシル) アニリン、N, N-ジ (n-オクチル) アニリン、N, N-ジ (n-デシル) アニリン、N, N-ジ (n-ドデシル) アニリン、N, N-ジ (n-ヘキサデシル) アニリン、N, N-メチルモルホリン、N- (n-ブチル) モルホリン、N- (n-ヘキシル) モルホリン、N- (n-オクチル) モルホリン、N- (n-デシル) モルホリン、N- (n-ヘキサデシル) モルホリン、N-メチルピロリジン、N- (n-ブチル) ピロリジン、N- (n-ヘキシル) ピロリジン、N- (n-オクチル) ピロリジン、N- (n-デシル) ピロリジン、N- (n-ドデシル) ピロリジン、N- (n-ヘキサデシル) ピロリジン、N-メチルピペリジン、N- (n-ブチル) ピペリジン、N- (n-ヘキシル) ピペリジン、N- (n-オクチル) ピペリジン、N- (n-デシル) ピペリジン、N- (n-ヘキサデシル) ピペリジン、N- (n-オクタデシル) ピペリジン等が例示される。

三級アミンオキシドとしては、前記三級アミンのアミノ基を構成する窒素原子が酸化された、例えばトリメチルアミン N-オキシド、トリエチルアミン N-オキシド、N-メチルモルホリン N-オキシド等が例示される。含窒素芳香族化合物としては、芳香環を構成する炭素原子のうちの少なくとも一つの炭素原子が窒素原子に置き換わった、例えばピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、4-エチルピリジン、4-(n-ブチル)ピリジン、4-(1-ヘキシル)ピリジン、4-(1-ヘキシル)ピリジン、4-(1-オクチルピリジン)、4-(1-ノニル)ピリジン、4-(5-ノニル)ピリジン、4-(1-デシル)ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、4-[ジ(n-ヘキシル)アミノ]ピリジン、ピコリン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸等のピリジン化合物等が例示され、含窒素芳香族N-オキシド化合物としては、前記含窒素芳香族の芳香環を構成する窒素原子が酸化された、例えばピリジン N-オキシド等のピリジンN-オキシド化合物等が例示される。

三級アミン化合物、三級アミンオキシド化合物、含窒素芳香族化合物および含窒素芳香族N-オキシド化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物使用量は、金属化合物（金属換算）1モルに対して、通常0.8～3モル、好ましくは0.9～1.2モルである。

(C)の過酸化水素としては、通常水溶液である過酸化水素水が用いられるが、有機溶媒溶液を用いてもよい。取扱いがより容易であるという点で、過酸化水素水を用いることが好ましい。過酸化水素水もしくは有機溶媒溶液中の過酸化水素濃度は特に制限されないが、容積効率、安全面等を考慮すると、実用的には1～60重量%である。過酸化水素水は、通常市販のものをそのままもしくは必要に応じて、希釀、濃縮等により濃度調整を行なった後用いればよく、また過酸化水素の有機溶媒溶液は、例えば過酸化水素水を有機溶媒で抽出処理する、もしくは25 有機溶媒の存在下に蒸留処理する等の手段により、調製することができる。

過酸化水素の使用量は、金属もしくは金属化合物（金属換算）1モルに対して、通常3モル以上、好ましくは5モル以上であり、その上限は特にない。

(D)のリン酸化合物としては、例えばリン酸、例えばリン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二

水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム等のリン酸アルカリ金属塩、例えばピロリン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等のリン酸アルカリ土類金属塩等が例示される。かかるリン酸化合物のうち、水和物が存在するものは、水和物を用いてもよい。かかるリン酸化合物の使用量は、金属もしくは金属化合物（金属換算）5 1 モルに対して、通常 0.2 モル以上であり、その上限は特にないが、通常、1 モル以下である。

本発明の金属触媒は、前記 (A) ~ (D) の触媒成分化合物を接触、混合させることにより調製される。混合順序は、特に制限されないが、(A) と (C) を混合した後、該混合物に、(D)、次いで (B) を加えることが好ましい。

10 金属触媒の調製は、無溶媒で行ってもよいし、溶媒の存在下に実施してもよい。溶媒としては、例えばジエチルエーテル、メチル *tert*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒、例えば酢酸エチル等のエステル溶媒、例えば *tert*-ブタノール等の第三級アルコール溶媒、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル溶媒等、例えばジクロロメタン等のハロ15 ゲン化炭化水素溶媒等の有機溶媒または該有機溶媒と水との混合溶媒が例示される。 金属触媒を調製する調製温度は、通常 -10 ~ 100 °C である。

前記四成分を接触、混合させることにより、金属触媒を含む調製液が得られ、例えば該調製液をそのままもしくは該調製液の pH を中性～酸性に調整した後、濃縮処理することにより、金属触媒を取り出すことができる。また調製液もしくは pH を調整した後の調製液に、必要に応じて水および／または水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理することにより、金属触媒20 (あるいは金属錯体として) を取り出すこともできる。条件によっては、該調製液中に、金属触媒が析出している場合もあり、その場合には、調製液を濾過処理することにより、金属触媒を取り出してもよい。水に不溶の有機溶媒としては、25 例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、例えば *tert*-ブチルエーテル等のエーテル溶媒、例えばジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素溶媒等が例示される。

続いてかくして得られる金属触媒の用途について説明する。かかる金属触媒は、酸化触媒活性を有しており、前記金属触媒の存在下に、オレフィンと過酸化

水素を反応させることにより、エポキシドや β -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物やカルボニル化合物を製造することができる。

まず、金属触媒を用いて、オレフィンと過酸化水素をpH 2以上4以下で、反応させて、エポキシドを製造する方法について説明する。

5 金属触媒の使用量は、金属換算で、オレフィン1モルに対して、通常0.001～0.95モル、好ましくは0.005～0.1モルである。

オレフィンとしては、その分子内に一つ以上のオレフィン性炭素-炭素二重結合を有する化合物であればよく、例えば、後記スキームに示すような式(1)において該二重結合を形成する二つの炭素原子に結合したR¹、R²、R³およびR⁴10で示される置換基は、同一または相異なり、それぞれ独立に、水素原子のほか、例えば、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換シリル基、ハロゲン原子等が例示される。

無置換アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、イソオクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分枝鎖状または環状のC1-10のアルキル基が例示される。

置換アルキル基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキシ基(典型的にはC1-4のアルコキシ基)、トリメチルシリル基等の炭化水素(例えば、アルキル基(メチル、エチル、プロピルもしくはブチル基等のC1-4のアルキル基)およびアリール基(例えば、フェニル基もしくはナフチル基)から選ばれる基)で置換されたシリル基、さらにはフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等で置換された直鎖状、分枝鎖状または環状のアルキル基(典型的には直鎖状、分枝鎖状または環状のC1-10のアルキル基)が例示される。

無置換アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が例示され、

置換アリール基としては、例えば、アルキル基(例えば、前記のようなC1-10のアルキル基)、アルコキシ基(例えば、前記のようなC1-4のアルコキシ基)、

アルキレンジオキシ基（例えば、メチレンジオキシ基、あるいはエチレンジオキシ基等のC1-2のアルキレンジオキシ基）、炭化水素置換シリル基（例えば、前記のようなアルキル基およびアリール基から選ばれる基で置換されシリル基）、前記のようなハロゲン原子、例えばアセチル基、プロピオニル基等のアシル基（典型的にはC2-4のアシル基）等で置換されたアリール基が例示される。具体的には、例えば2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-プロモフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-アセチルフェニル基等が例示される。

置換もしくは無置換のアラルキル基としては、前記置換もしくは無置換のアルキル基と前記置換もしくは無置換のアリール基とから構成されるものが例示される。具体的には、例えばベンジル基、フェニルエチル基、4-フルオロベンジル基、4-メトキシベンジル基、2-クロロベンジル基等が例示される。

炭化水素置換シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基等のフェニル基もしくはC1-4のアルキル基で置換されたシリル基等が例示される。

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が例示される。

あるいは、オレフィン性炭素-炭素二重結合を構成する炭素原子に結合した置換基もしくは無置換のアルキル基がその末端で互いに結合し、当該二重結合を形成する炭素原子と一緒にになって、環構造を形成していてもよく、環構造としては、具体的には、例えばシクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環等のC4-12のシクロアルカン、および当該シクロアルカン環がアルキル基（例えば、前記のようなC1-10のアルキル基）、アルコキシ基（例えば、前記のようなC1-4のアルコキシ基）、炭化水素置換シリル基（例えば、前記のようなアリールおよびアルキル基から選ばれる基で置換されシリル基）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）等で置換されたシクロアルカン環が例示される。

かかるオレフィンとしては、例えば、式（1）のオレフィン化合物において、
 R^2, R^3 および R^4 が水素原子である、式(1a)： $R^1HC=CH_2$ で表される一置換
 オレフィンが例示される。なお、本明細書においては、 R^1 が水素原子であるエ
 チレンも含めて一置換オレフィンと定義する。具体的には、例えばエチレン、
 5 ロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、1-
 ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデ
 セン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペントаден、
 10 1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、ビニル
 シクロ pentan、ビニルシクロヘキサン、アリルシクロヘキサン、スチレン、4
 10 - (tert-ブチル)スチレン、アリルベンゼン、4-メトキシスチレン、サ
 フロール、オイゲノール、3, 4-ジメトキシ-1-アリルベンゼン等の一置換
 オレフィンが例示される。

また、オレフィンとしては、例えば、式（1）のオレフィン化合物において、
 R^2 および R^4 、あるいは、 R^3 および R^4 が水素原子である式(1b)： $R^1HC=CR^3$ 、（ここで R^1 および R^3 は、水素原子以外の前記のとおりの置換基を表す。）
 15 あるいは、式（1c）： $R^1R^2C=CH_2$ （ここで R^1, R^2 および R^3 は、水素原子
 以外の前記のとおりの置換基を表す。）で示される二置換オレフィン化合物が例示
 される。

具体的には、例えば2-ブテン、イソブチレン、2-メチル-1-ブテン、2
 20 -ペンテン、2-ヘキセン、2-メチル-1-ヘキセン、3-ヘキセン、2-ヘ
 ブテン、2-メチル-1-ヘプテン、3-ヘプテン、2-オクテン、3-オクテ
 ン、4-オクテン、2-ノネン、2-メチル-2-ノネン、3-ノネン、4-ノ
 ネン、5-デセン、2-メチル-1-ウンデセン、シクロ pentan、シクロヘキ
 セン、4-メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデ
 25 セン、シクロドデセン、メチレンシクロヘキサン、 β -メチルスチレン、スチル
 ベン、イソサフロール、イソオイゲノール、 β -ピネン、ノルボルネン等の二置
 換オレフィンが例示される。

さらに、式（1）において、 R^4 が水素原子であり、 R^1 ～ R^3 は水素以外の前記
 のとおりの置換基を示す、式（1d）： $R^1R^2C=CHR^3$ で示される三置換オレ

5 フィンが例示される。具体的には、例えば2-メチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、2-メチル-2-ヘキセン、2, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジエン、2-メチル-2-ヘプテン、1-メチルシクロ penten、1-メチルシクロヘキセン、1-(tert-ブチル)-シクロヘキセン、1-イソプロピルシクロヘキセン、2-カレン、3-カレン、 α -ピネン等の三置換オレフィンが例示される。

式(1)において、R¹~R⁴は水素以外の前記のとおりの置換基を示す四置換オレフィンが例示され、具体例としては、例えば、2, 3-ジメチル-2-ブテン、2, 3, 4-トリメチル-2-ペンテン等が例示される。

10 かかるオレフィンの中には、幾何異性体や光学異性体が存在するものがあるが、本発明には、単独の幾何異性体や光学異性体を用いてもよいし、幾何異性体の混合物や光学異性体の混合物を用いてもよい。

過酸化水素は、通常水溶液として用いられるが、有機溶媒溶液を用いてもよい。取扱いがより容易であるという点で、過酸化水素水溶液を用いることが好ましい。過酸化水素水溶液もしくは有機溶媒溶液中の過酸化水素濃度は特に制限されないが、容積効率、安全面等を考慮すると、実用的には1~60重量%である。過酸化水素水溶液は、通常市販のものをそのままもしくは必要に応じて、希釈、濃縮等により濃度調整を行なった後用いればよく、また過酸化水素の有機溶媒溶液は、例えば過酸化水素水溶液を有機溶媒で抽出処理する、もしくは有機溶媒の存在下に蒸留処理する等の手段により調製することができる。

過酸化水素の使用量は、オレフィン1モルに対して、通常0.8モル以上、好ましくは1モル以上であり、その上限は特にないが、通常、オレフィン1モルに対して、5モル以下、好ましくは3モル以下程度である。

25 オレフィンと過酸化水素の反応は、無溶媒で行ってもよいし、水溶媒中もしくは有機溶媒中で行ってもよい。有機溶媒としては、例えばジエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジグライム等のエーテル溶媒、例えば酢酸エチル等のエステル溶媒、例えばtert-ブタノール等の第三級アルコール溶媒、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル溶媒、例えばトルエン、ベンゼン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素溶媒等が例

示される。かかる溶媒の使用量は特に制限されない。

本反応は、金属触媒、オレフィンおよび過酸化水素を、pH 2以上4以下の範囲で接触させることにより行われる。そのため、必要に応じて、酸やアルカリを用いて反応液のpHを、前記範囲に調整し、反応を実施すればよい。

5 反応温度は、通常-10～130℃であり、通常常圧条件下で実施されるが、減圧あるいは加圧条件下で実施してもよい。

反応の進行と共に、エポキシドが生成するが、かかる反応の進行は、例えばガスクロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、NMR、IR等の通常の分析手段により確認することができる。

10 反応終了後、反応液をそのままもしくは必要に応じて残存する過酸化水素を、例えば亜硫酸ナトリウム等の還元剤で分解した後、濃縮処理、晶析処理等することにより、目的とするエポキシドを取り出すことができる。また、反応液に、必要に応じて水および/または水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理することにより、エポキシドを取り出すこともできる。取り出15したエポキシドは、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィ、再結晶等通常の精製方法によりさらに精製してもよい。

かくして得られるエポキシドとしては、例えば、後記式(I)のエポキシドが例示される。具体的には、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン、4,4-ジメチル-1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシヘプタン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン、1,2-エポキシデカン、1,2-エポキシウンデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エポキシトリデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシペンタデカン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシオクタデカン、3,3-ジメチル-1,2-エポキシブタン、シクロペンチルエチレンオキシド、シクロヘキシリエチレンオキシド、3-シクロヘキシル-1,2-エポキシプロパン、スチレンオキシド、4-(tert-ブチル)スチレンオキシド、3-フェニル-1,2-エポキシプロパン、4-メトキシスチレンオキシド、サフロールオキシド、3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)-1,2-エポキシプロパン、3-

(3、4-ジメトキシフェニル) -1, 2-エポキシプロパン、2, 3-エポキシブタン、2-メチル-1, 2-エポキシプロパン、2-メチル-1, 2-エポキシブタン、2, 3-エポキシペンタン、2, 3-エポキシヘキサン、2-メチル-1, 2-エポキシヘキサン、3, 4-エポキシヘキサン、2, 3-エポキシヘプタン、3, 4-エポキシヘプタン、2, 3-エポキシオクタン、3, 4-エポキシオクタン、4, 5-エポキシオクタン、2, 3-エポキシノナン、2-メチル-1, 2-エポキシノナン、3, 4-エポキシノナン、4, 5-エポキシノナン、5, 6-エポキシデカン、2-メチル-1, 2-エポキシウンデカン、シクロヘキセンオキシド、シクロヘキセンオキシド、4-メチルシクロヘキセンオキシド、シクロヘプテンオキシド、シクロオクテンオキシド、シクロデセンオキシド、シクロドデセンオキシド、 β -メチルスチレンオキシド、スチルベンオキシド、イソサフロールオキシド、1-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル) -1, 2-エポキシプロパン、 β -ピネノキシド、ノルボルネノキシド、2-メチル-2, 3-エポキシブタン、2-メチル-2, 3-エポキシペタン、2-メチル-2, 3-エポキシヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 3-エポキシヘキサ-4-エン、2-メチル-2, 3-エポキシヘプタン、1-メチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-メチル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-(tert-ブチル) -1, 2-エポキシシクロヘキサン、1-イソプロピル-1, 2-エポキシシクロヘキサン、2-カレンオキシド、3-カレンオキシド、 α -ピネノキシド、2, 3-ジメチル-2, 3-エポキシブタン、2, 3, 4-トリメチル-2, 3-エポキシペンタン等が例示される。

続いて金属触媒の存在下に、オレフィンと過酸化水素を、pH 0以上2未満で反応させて、 β -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物またはカルボニル化合物を製造する方法について説明する。

オレフィンとしては、前記したものと同様のものが例示され、反応条件およびオレフィンの置換様式により β -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物、またはアルデヒド、ケトンもしくはカルボン酸などのカルボニル化合物が得られる。 β -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物は、好ましくは、有機溶媒中で反応を実施するかあるいは無水条件下で反応を実施することによって得られる。無水条

件下で反応を実施する方法としては、例えば反応系内に脱水剤を共存させる方法等が例示される。脱水剤としては、例えば無水硫酸マグネシウム、無水硫酸ナトリウム、無水ホウ酸、ポリリン酸、五酸化ニリン等が例示され、その使用量は、反応系内に存在する水を脱水除去可能な量以上であれば十分である。

5 反応温度は、通常、0～200℃の範囲であるが、 β -ヒドロキシドペルオキシド化合物やアルデヒドは、好ましくは、反応温度を65℃未満とすることによって得られ、ケトンやカルボン酸は、好ましくは、反応温度を65℃以上とすることによって得られる。

10 オレフィンとして、一置換オレフィンを用いた場合には、上記のような反応条件を適宜選択することにより β -ヒドロキシドペルオキシド化合物またはアルデヒドもしくはカルボン酸などのカルボニル化合物が好適に得られる。

15 例えば、式(1a)の一置換オレフィンを、好ましくは、有機溶媒中もしくは無水条件下、さらに好ましくは左記の条件に加えて0℃～45℃未満で、過酸化水素と反応させることにより式(II)においてR¹～R⁴のいずれか三つが水素原子である β -ヒドロキシドペルオキシド化合物が主に得られる。

20 例えば、式(1a)の一置換オレフィンを、好ましくは、45℃～65℃未満で、過酸化水素と反応させることによりR¹CHOで示されるアルデヒドが主に得られる。

25 例えば、式(1a)の一置換オレフィンを、好ましくは、65℃以上、より好ましくは200℃未満で、過酸化水素と反応させることによりR¹-COOHで表されるカルボン酸が主に得られる。

一置換オレフィンとして、例えば1-ヘキセンを用いた場合には、2-ヒドロペルオキシ-1-ヒドロキシヘキサンおよび/または1-ヒドロペルオキシ-2-ヒドロキシヘキサンと、ペンタナール、ペンタン酸が得られる。

30 オレフィンとして、例えば、式(1c)のような二置換末端オレフィンを、好ましくは、有機溶媒中もしくは無水条件下、さらに好ましくは左記の条件に加えて0℃～45℃未満で、過酸化水素と反応させることにより式(II)においてR¹およびR²が水素原子である β -ヒドロキシドペルオキシド化合物が主に得られる。

また、例えば、式（1c）のような二置換末端オレフィンを、好ましくは、65°C以上で、過酸化水素と反応させることにより式（IIIa）で示されるケトンが主に得られる。

二置換末端オレフィンとして、例えば α -メチルスチレンを用いた場合は、2-ヒドロペルオキシ-2-フェニル-1-プロパノールおよびアセトフェノンが得られ、例えばメチレンシクロヘキサンを用いた場合には、1-ヒドロペルオキシ-1-ヒドロキシメチルシクロヘキサンおよびシクロヘキサンが得られる。

オレフィンとして、二置換内部オレフィンを用いた場合には、 β -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物、アルデヒド、カルボン酸が得られる。

例えば、式（1b）の二置換内部オレフィンを、好ましくは、有機溶媒中もしくは無水条件下、さらに好ましくは左記の条件に加えて0°C~45°C未満で、過酸化水素と反応させることにより式（II）においてR₂およびR₄が水素原子である β -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物が主に得られる。

また、例えば、式（1b）の二置換内部オレフィンを、好ましくは、45°C~65°C未満で、過酸化水素と反応させることによりR¹CHOおよびR³CHOで示されるアルデヒドが主に得られる。

また、例えば、式（1b）の二置換内部オレフィンを、好ましくは、65°C以上で、過酸化水素と反応させることによりR¹COOHおよびR³COOHで示されるカルボン酸が主に得られる。

二置換内部オレフィンとして、例えばシクロペンテンを用いた場合には、1-ヒドロペルオキシ-2-ヒドロキシシクロペンタン、グルタルアルデヒド、グルタル酸が得られ、例えば2-ヘキセンを用いた場合には、2-ヒドロペルオキシ-3-ヒドロキシヘキサンおよび/または3-ヒドロペルオキシ-2-ヒドロキシヘキサン、ブタナール、ブタン酸、アセトアルデヒド、酢酸が得られる。

オレフィンとして、三置換オレフィンを用いた場合には、 β -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物、ケトン、アルデヒド、カルボン酸が得られる。

例えば、式（1d）の三置換オレフィンを、好ましくは、有機溶媒中もしくは無水条件下、さらに好ましくは左記の条件に加えて0°C~45°C未満で、過酸化水素と反応させることにより式（II）においてR⁴が水素原子である β -ヒド

ロキシヒドロペルオキシド化合物が主に得られる。

また、例えば、式(1d)の三置換オレフィンを、好ましくは、45°C~65°C未満で、過酸化水素と反応させることにより $R^1R^2C=O$ および R^3CHO で示されるケトンおよびアルデヒドが主に得られる。

5 また、例えば、式(1d)の三置換オレフィンを、好ましくは、65°C以上で、過酸化水素と反応させることにより $R^1R^2C=O$ および R^3COOH で示されるカルボン酸が主に得られる。

10 三置換オレフィンとして、例えば2-メチル-2-ペンタンを用いた場合には、2-メチル-2-ヒドロペルオキシ-3-ヒドロキシペンタン、アセトン、プロピオンアルデヒド、プロピオン酸が得られる。

15 オレフィンとして、四置換オレフィンを用いた場合には、 β -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物、ケトンが得られる。

20 例えば、式(1)の四置換オレフィン(ただし、 R^1 から R^4 は水素原子ではない)を、好ましくは、有機溶媒中もしくは無水条件下、さらに好ましくは左記の条件に加えて0°C~45°C未満で、過酸化水素と反応させることにより式(I I)の β -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物が主に得られる。

あるいは、例えば、前記式(1)の四置換オレフィン(ただし、 R^1 から R^4 は水素原子ではない)を、好ましくは、65°C以上で、過酸化水素と反応させることにより $R^1R^2C=O$ および $R^3R^4C=O$ (ただし、 R^1 から R^4 は水素原子ではない)で示されるケトンが主に得られる。

25 四置換オレフィンとして、例えば2,3-ジメチル-2-ブテンを用いた場合には、2,3-ジメチル-2-ヒドロペルオキシ-3-ヒドロキシブタンおよびアセトンが得られる。

過酸化水素も、前記と同様に、通常水溶液が用いられるが、有機溶媒溶液を用いてもよい。過酸化水素の使用量は、オレフィン1モルに対して、通常1モル以上であり、その使用量の上限は特にないが、通常、オレフィン1モルに対して、10モル以下である。

30 金属錯体の使用量は、金属として、オレフィン1モルに対して、通常0.001~0.95モル、好ましくは0.005~0.1モルである。

反応は、無溶媒で行ってもよいし、水溶媒中もしくは有機溶媒中で行ってもよい。有機溶媒としては、前記したものと同様のものが例示される。

本反応は、金属触媒の存在下に、オレフィンおよび過酸化水素を、pH 0以上2未満の範囲で接触させることにより実施されるため、必要に応じて、酸やアルカリを用いて反応液のpHを、前記範囲に調整し、反応は実施される。
5

反応の進行と共に、カルボニル化合物が生成するが、かかる反応の進行も前記と同様、例えばガスクロマトグラフィ等の通常の分析手段により確認することができる。

反応終了後、反応液をそのままもしくは必要に応じて残存する過酸化水素を、
10 例えは亜硫酸ナトリウム等の還元剤で分解した後、濃縮処理、晶析処理等することにより、カルボニル化合物を取り出すことができる。また、反応液に、必要に応じて水および／または水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理することにより、カルボニル化合物を取り出すこともできる。取り出したカルボニル化合物は、例えは蒸留、カラムクロマトグラフィ、再結晶等通常の精製方法によりさらに分離もしくは精製してもよい。
15

かくして得られる β -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物としては、例えは1-ヒドロキシ-2-ヒドロペルオキシヘキサン、2-ヒドロキシ-1-ヒドロペルオキシヘキサン、1-ヒドロキシ-2-ヒドロペルオキシヘプタン、2-ヒドロキシ-1-ヒドロペルオキシヘプタン、1-ヒドロキシ-2-ヒドロペルオキシヘプタン、
20 1-ヒドロキシオクタン、2-ヒドロキシ-1-ヒドロペルオキシオクタン、1-ヒドロキシ-2-ヒドロペルオキシドデカン、2-ヒドロキシ-1-ヒドロペルオキシドデカン、1-ヒドロキシ-2-フェニル-2-ヒドロペルオキシエタン、1-ヒドロキシ-2-(4-メチルフェニル)-2-ヒドロペルオキシエタン、1-ヒドロキシ-2-ヒドロペルオキシ-3-フェニルプロパン、2-ヒドロキシ-1-ヒドロペルオキシ-3-(4-メチルフェニル)プロパン、
25 1-ヒドロキシ-2-(4-メトキシフェニル)プロパン、2-ヒドロキシ-1-ヒドロペルオキシ-3-(4-メトキシフェニル)プロパン等が例示される。

かくして得られるカルボニル化合物としては、例えはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド

、ヘキシリアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、デシリアルデヒド、ウンデカニルアルデヒド、ベンズアルデヒド、5-オキソヘキシリアルデヒド、2-メチル-5-オキソヘキシリアルデヒド、4-メチル-5-オキソヘキシリアルデヒド、3-メチル-5-オキソヘキシリアルデヒド、2, 4-ジメチル-5-オキソヘキシリアルデヒド、5 キシリアルデヒド、3, 4-ジメチル-5-オキソヘキシリアルデヒド、2, 3-ジメチル-5-オキソヘキシリアルデヒド、2, 3, 4-トリメチル-5-オキソヘキシリアルデヒド、6-オキソヘプチルアルデヒド、2-メチル-6-オキソヘプチルアルデヒド、4-メチル-6-オキソヘプチルアルデヒド、2, 4-ジメチル-6-オキソヘプチルアルデヒド、2, 3-ジメチル-6-オキソヘプチルアルデヒド、3, 4-ジメチル-6-オキソヘプチルアルデヒド、2, 3, 4-トリメチル-6-オキソヘプチルアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジポアルデヒド、ヘプタンジアルデヒド、オクタンジアルデヒド、2-クロログルタルアルデヒド、2-メチルグルタルアルデヒド、3-メチルグルタルアルデヒド、2, 3-ジメチルグルタルアルデヒド等のアルデヒド、

15 例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、2-ペントノン、4, 4-ジメチルペンタン-2-オン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、アセトフェノン、シクロブタノン、シクロ펜タノン、シクロヘキサンノン、ベンゾフェノン、ノピノン、1, 3, 3-トリメチルインドリノン、2, 6-ヘプタンジオン、2, 7-オクタンジオン、1, 6-シクロデカンジオン、4-アセトキシアセトフェノン、2-メトキシ-6-(プロパン-2-オン)アセトフェノン、2-カルボエトキシ-3-メチルシクロペンタノン、ベンゾフェノン等のケトン、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、安息香酸、4-メチル安息香酸、フェニル酢酸、(4-メトキシフェニル)酢酸、クロロ酢酸、エトキシ酢酸、ベンジルオキシ酢酸、3, 3-ジメチル-2-カルボメトキシシクロプロパンカルボン酸、3, 3-ジメチル-2-カルボエトキシシクロプロパンカルボン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、3-クロログルタル酸、2, 3-ジメチルグルタル酸、2, 4-ジメチルグルタル酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、2, 3-ジメチルアジピン酸、2, 4-ジ

メチルアジピン酸、3, 4-ジメチルアジピン酸、2, 3, 4-トリメチルグルタル酸、シクロペンタン-1, 3-ジカルボン酸、ビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、1-(カルボキシメチル)シクロペンタン-2, 3, 4-トリカルボン酸、ホモフタル酸、シクロペン5 タン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸等のカルボン酸が例示される。

次に、本発明金属触媒を用いて、第一級または第二級アルコールと過酸化水素とを反応させて、対応するカルボニル化合物を製造する方法について説明する。

第一級または第二級アルコールとしては、具体的には、式(2): $R^5 R^6 CH-OH$ 、(ここで R^5 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換の10 アリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、炭化水素置換シリル基を表し、 R^6 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアラルキル基、炭化水素置換シリル基、または水素原子を表す。) が例示される。

以下 R^5 または R^6 で表される基について説明する。

15 無置換アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、イソオクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分枝鎖状または環状のC1-8のアルキル基が例示される。置換アルキル基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキシ基；例えばトリメチルシリル基等のシリル基；例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；などで置換されたアルキル基が例示される。

置換アルキル基としては、具体的には、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、トリメチルシリルメチル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、プロモメチル基、トリフルオロメチル基等が例示される。

無置換アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が例示され、置換アリール基としては、例えば前記アルキル基；例えば前記アルコキシ基；例えば前記シリル基；例えば前記ハロゲン原子；例えばアセチル基、プロピオニル基

等のアシル基；などで置換されたアリール基が例示される。かかる置換されたアリール基としては、例えば2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-プロモフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-アセチルフェニル基等が例示される。

置換もしくは無置換のアラルキル基としては、前記置換もしくは無置換のアルキル基と前記置換もしくは無置換のアリール基とから構成されるものが例示され、具体的には、例えばベンジル基、フェニルエチル基、4-フルオロベンジル基、4-メトキシベンジル基、2-クロロベンジル基等が例示される。

10 炭化水素置換シリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基等のトリアルキルシリル基のアルキル基およびアリール基から選ばれる基で置換されたシリル基が例示される。

具体的には、例えばエタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペニタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、2-メチル-1-ヘキサノール、4-メチル-1-ヘキサノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール、1, 6-ヘキサンジオール、ベンジルアルコール、2-フルオロベンジルアルコール、3-フルオロベンジルアルコール、4-フルオロベンジルアルコール、2-クロロベンジルアルコール、3-クロロベンジルアルコール、4-クロロベンジルアルコール、2-ブロモベンジルアルコール、3-ブロモベンジルアルコール、4-ブロモベンジルアルコール、2-メチルベンジルアルコール、3-メチルベンジルアルコール、4-メチルベンジルアルコール、4-メトキシベンジルアルコール、2-フェニルエタノール、2-(2-フルオロフェニル)エタノール、2-(3-フルオロフェニル)エタノール、2-(4-フルオロフェニル)エタノール、2-(2-クロロフェニル)エタノール、2-(2-プロモフェニル)エタノール、2-(4-メトキシフェニル)エタノール、2-(4-アセチルフェニル)エタノール等の第一級アルコールが例示される。

さらに、例えば2-プロパノール、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-

ペントノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、2-ノナノール、3-ノナノール、4-ノナノール、5-ノナノール、2-デカノール、3-デカノール、4-デカノール、5-デカノール、シクロブタノール、シクロペントノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、シクロドデカノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、2-tert-ブチルシクロヘキサノール、3-tert-ブチルシクロヘキサノール、4-tert-ブチルシクロヘキサノール、1-フェニルエタノール、1-(2-フルオロフェニル)エタノール、1-(3-フルオロフェニル)エタノール、1-(4-フルオロフェニル)エタノール、1-(2-クロロフェニル)エタノール、1-(2-ブロモフェニル)エタノール、1-(4-メトキシフェニル)エタノール、1-(4-アセチルフェニル)エタノール、 α -トリメチルシリルベンジルアルコール等の第二級アルコールなどが例示される。

第一級アルコール（例えば、式（2）においてR⁶が水素原子を表すとき）を用いた場合には、アルデヒド（例えば、R⁵CHO）、カルボン酸（例えば、R⁵COOH）が得られる。第一級アルコールとして、例えば1-ブタノールを用いた場合には、ブチルアルデヒドおよび/またはブタン酸が得られる。

第二級アルコール（例えば、式（2）においてR⁶は水素原子ではないとき）を用いた場合には、ケトン（例えば、R⁵COR⁶）が得られる。第二級アルコールとして、例えば1-フェニルエタノールを用いた場合は、アセトフェノンが得られる。

過酸化水素も、前記と同様に、通常、水溶液を用いるが、有機溶媒溶液を用いてもよく、その使用量は、用いるアルコールおよび目的とするカルボニル化合物によって、以下のとおり設定すればよい。

第一級アルコールを用いて、アルデヒドを目的とする場合には、過酸化水素は、通常、当該アルコール1モルに対して0.9モル～1.5モルである。第一級アルコールを用いて、カルボン酸を目的とする場合には、過酸化水素は通常、当該アルコールに1モルに対して1.5モル以上であり、その使用量の上限は特にな

いが、通常、当該アルコール1モルに対して、10モル以下程度である。

第二級アルコールを用いて、ケトンを目的とする場合には、過酸化水素は、通常、当該アルコール1モルに対して0.9モル以上であり、その使用量の上限は特にないが、通常、当該アルコール1モルに対して、10モル以下である。

5 金属触媒の使用量は、金属として、第一級または第二級アルコール1モルに対して、通常0.001～0.95モル、好ましくは0.005～0.1モル倍程度である。

反応は、無溶媒で行ってもよいし、水溶媒中もしくは有機溶媒中で行ってもよい。有機溶媒としては、エポキシドの製造に用いる溶媒として例示したものと同10様のものが例示される。

本反応は、金属触媒、第一級または第二級アルコールおよび過酸化水素を、接觸させることにより実施され、その混合順は特に限定されない。

反応温度は、通常、0～200℃程度の範囲である。

反応の進行と共に、カルボニル化合物が生成するが、かかる反応の進行も前記15と同様、例えばガスクロマトグラフィ等の通常の分析手段により確認することができる。

反応終了後、反応液をそのままもしくは必要に応じて残存する過酸化水素を、例えば亜硫酸ナトリウム等の還元剤で分解した後、濃縮処理、晶析処理等することにより、カルボニル化合物を取り出すことができる。また、反応液に、必要に応じて水および/または水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機20層を濃縮処理することにより、カルボニル化合物を取り出すこともできる。取り出したカルボニル化合物は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィ、再結晶等の通常の方法により分離するか必要によりさらに精製してもよい。

かくして得られるカルボニル化合物としては、例えばアセトアルデヒド、プロ25ピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド、ヘキシリアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ノニルアルデヒド、デシルアルデヒド、2-メチル-1-ヘキシリアルデヒド、4-メチル-1-ヘキシリアルデヒド、2,2-ジメチル-1-プロピオンアルデヒド、アジポアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-フルオロベンズアルデヒド、3-フルオロベンズアルデヒ

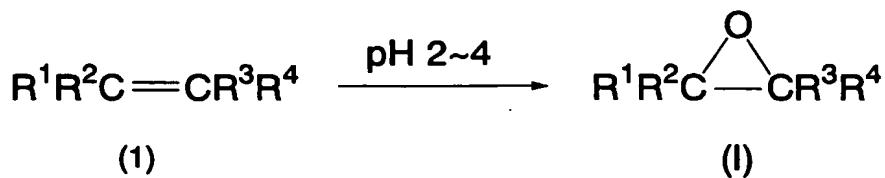
ド、4-フルオロベンズアルデヒド、2-クロロベンズアルデヒド、3-クロロベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、2-ブロモベンズアルデヒド、3-ブロモベンズアルデヒド、4-ブロモベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、4-メトキシベンズアルデヒド、2-フェニルアセトアルデヒド、2-(2-フルオロフェニル)アセトアルデヒド、2-(3-フルオロフェニル)アセトアルデヒド、2-(4-フルオロフェニル)アセトアルデヒド、2-(2-クロロフェニル)アセトアルデヒド、2-(2-ブロモフェニル)アセトアルデヒド、2-(4-メトキシフェニル)アセトアルデヒド、2-(4-アセチルフェニル)アセトアルデヒド等が例示される。

カルボン酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、2-メチル-1-ヘキサン酸、4-メチル-1-ヘキサン酸、2,2-ジメチル-1-プロピオン酸、アジピン酸、安息香酸、2-フルオロ安息香酸、3-フルオロ安息香酸、4-フルオロ安息香酸、2-クロロ安息香酸、3-クロロ安息香酸、4-クロロ安息香酸、2-ブロモ安息香酸、3-ブロモ安息香酸、4-ブロモ安息香酸、2-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、4-メチル安息香酸、4-メトキシ安息香酸、フェニル酢酸、(2-フルオロフェニル)酢酸、(3-フルオロフェニル)酢酸、(4-フルオロフェニル)酢酸、(2-クロロフェニル)酢酸、(2-ブロモフェニル)酢酸、(4-メトキシフェニル)酢酸、(4-アセチルフェニル)酢酸等が例示される。

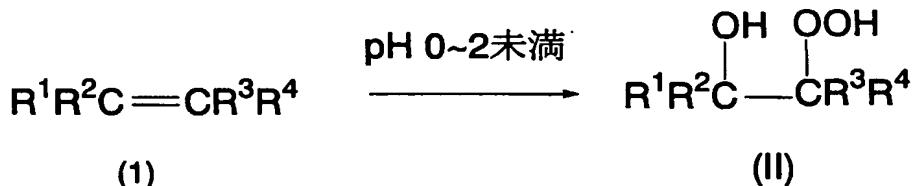
ケトンとしては、例えば、アセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペントノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノン、2-ノナノン、3-ノナノン、4-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン、5-デカノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロドデカノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、2-tert-ブチルシクロヘキサノン、3-tert-ブチルシクロヘ

キサノン、4-tert-ブチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、o-フルオロアセトフェノン、m-フルオロアセトフェノン、p-フルオロアセトフェノン、o-クロロアセトフェノン、o-ブロモアセトフェノン、o-メトキシアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、p-アセチルアセトフェノン、ベンゾイルトリメチルシラン等が例示される。

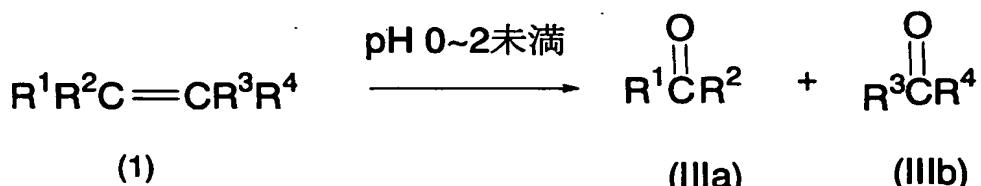
以下、本発明の製造方法の実施態様の一部をスキームとして例示する。



Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、分析にはガスクロマトグラフィを用いた。

実施例 1

還流冷却管を付した 50 mL ナス型フラスコに、室温で、タングステン金属粉末 0.92 g および 30 重量% 過酸化水素水 3.96 g を仕込み、15 分攪拌、保持し、無色透明均一溶液を得た。該溶液に、リン酸 0.49 g を加え、室温で 2 時間攪拌、保持し、トリ (n-ドデシル) アミン 2.92 g とジクロロメタン 8 mL を加え、室温で 4 時間攪拌、保持した。その後、分液処理し、得られた有機層を濃縮処理して、黄色ワックス状固体のタングステン錯体 4.02 g を得た。収率 97% (タングステン金属基準)。

¹ H-NMR (溶媒: CDCl₃, TMS 基準, 単位: ppm)

δ 0.88 (t, 9H, J = 7.0 Hz), 1.25 – 1.30 (m, 54H),
1.73 (br, 6H), 3.59 (br, 6H)

¹³ C-NMR (溶媒: CDCl₃, TMS 基準, 単位: ppm)

δ 14.1, 22.7, 22.9, 26.1, 29.4, 29.7, 31.9,
63.6

IR (neat, 単位: cm⁻¹)

2956, 2921, 2871, 2853, 1546, 1466, 1403, 1378, 1315, 1262, 1072, 1035, 941, 888, 848, 767, 751, 721, 678, 644

元素分析値: C: 54.4, H: 9.8, N: 1.6, P: 0.95

20

実施例 2

還流冷却管を付した 50 mL ナス型フラスコに、室温で、タングステン金属粉末 0.88 g と水 4 g および 30 重量% 過酸化水素水 3.96 g を仕込み、15 分攪拌、保持し、無色透明均一溶液を得た。該溶液に、リン酸 0.56 g を加え、室温で 2 時間攪拌、保持し、トリ (n-ドデシル) アミン N-オキシド 2.88 g とジクロロメタン 10 mL を加え、室温で 4 時間攪拌、保持した。その後、分液処理し、得られた有機層を濃縮処理して、黄色ワックス状固体のタングステン錯体 4.00 g を得た。収率 100% (タングステン金属基準)。

¹ H-NMR (溶媒: CDCl₃, TMS基準, 単位: ppm)

δ 0.88 (t, 9H, J=7.0 Hz), 1.25-1.30 (m, 54H),
1.73 (br, 6H), 3.59 (br, 6H)

¹³ C-NMR (溶媒: CDCl₃, TMS基準, 単位: ppm)

δ 14.1, 22.7, 22.9, 26.1, 29.4, 29.7, 31.9,
63.6

IR (neat, 単位: cm⁻¹)

2956, 2921, 2871, 2853, 1466, 1378, 1078, 1036
, 944, 888, 848, 772, 721, 678

元素分析値: C: 54.4, H: 9.7, N: 1.7, P: 1.41

実施例3

還流冷却管を付した5.0mLナス型フラスコに、室温で、タンクステン金属粉末0.92g、水4gおよび30重量%過酸化水素水3.96gを仕込み、15分攪拌、保持し、無色透明均一溶液を得た。該溶液に、リン酸0.58gを加え、室温で2時間攪拌、保持し、トリ(n-オクチル)アミン1.77gとジエチルエーテル10mLを加え、室温で4時間攪拌、保持した。その後、分液処理し、得られた有機層を濃縮処理して、黄色ワックス状固体のタンクステン錯体3.20gを得た。収率99% (タンクステン金属基準)。

20

¹ H-NMR (溶媒: CDCl₃, TMS基準, 単位: ppm)

δ 0.89 (t, 9H, J=7.0 Hz), 1.2-1.5 (m, 30H), 1.72 (br, 6H), 3.10 (br, 2H), 3.57 (br, 4H), 6.0 (br, 2H)

25 ¹³ C-NMR (溶媒: CDCl₃, TMS基準, 単位: ppm)

δ 14.0, 22.6, 23.2, 26.0, 26.6, 28.9, 29.1,
29.2, 31.7, 52.8, 63.9

IR (neat, 単位: cm⁻¹)

2956, 2926, 2856, 1458, 1376, 1086, 1034, 9

49,

891, 845, 723, 677, 647

元素分析値： C: 42.3, H: 7.9, N: 2.0, P: 1.82

5 実施例 4

還流冷却管を付した100mLシュレンク管に、室温で、前記実施例1で得られたタンクスチレン錯体0.66g、30重量%過酸化水素水9.6g、20重量%水酸化ナトリウム水溶液0.1g、1-オクテン2.2gを含むトルエン溶液（トルエン4mL使用）を仕込み、内温90℃で6時間攪拌、反応させた。反応時のpHは、約3.5であった。反応終了後、室温まで冷却し、分液処理し、1,2-エポキシオクタンを含む有機層を得た。1,2-エポキシオクタンの収率は、84%であった（1-オクテン基準）。

実施例 5

15 還流冷却管を付した100mLシュレンク管に、室温で、前記実施例1で得られたタンクスチレン錯体0.66g、30重量%過酸化水素水9.6gおよび1-オクテン2.2gを含むトルエン溶液（トルエン4mL使用）を仕込み、内温90℃で6時間攪拌、反応させた。反応時のpHは、約1.7であった。反応終了後、室温まで冷却し、分液処理し、ヘプタン酸を含む有機層を得た。ヘプタン酸の収率は、84%であった（1-オクテン基準）。

実施例 6

25 還流冷却管を付した50mLフラスコに、室温で、前記実施例2で得られたタンクスチレン錯体6.6mg、30重量%過酸化水素水5.7gおよび1-ヘプテン980mgを仕込み、内温90℃で6時間攪拌、反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、ジエチルエーテル10mLを加え、分液処理し、ヘキサン酸を含む有機層を得た。ヘキサン酸の収率は、60%であった（1-ヘプテン基準）。1-ヘプテンが35%回収された。

実施例 7

還流冷却管を付した 50 mL フラスコに、室温で、前記実施例 2 で得られたタンクステン錯体 6.6 mg、30 重量% 過酸化水素水 3.4 g およびベンジルアルコール 1.08 g を仕込み、内温 90 °C で 6 時間攪拌、反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン 10 mL を加え、分液処理し、安息香酸を含む有機層を得た。安息香酸の収率は、94% であった（ベンジルアルコール基準）。

実施例 8

還流冷却管を付した 50 mL フラスコに、室温で、前記実施例 2 で得られたタンクステン錯体 7.0 mg、30 重量% 過酸化水素水 1.37 g およびベンジルアルコール 1.31 g を仕込み、内温 80 °C で 2 時間攪拌、反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン 10 mL を加え、分液処理し、ベンズアルデヒドを含む有機層を得た。ベンズアルデヒドの収率は、89% であった（ベンジルアルコール基準）。安息香酸が 10% 副生した。

15

実施例 9

還流冷却管を付した 50 mL フラスコに、室温で、前記実施例 3 で得られたタンクステン錯体 6.0 mg、30 重量% 過酸化水素水 3.4 g および 1-ヘキサンノール 1.02 g を仕込み、内温 90 °C で 6 時間攪拌、反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、ジエチルエーテル 10 mL を加え、分液処理し、ヘキサン酸を含む有機層を得た。ヘキサン酸の収率は、89% であった（1-ヘキサンノール基準）。

実施例 10

25 還流冷却管を付した 50 mL フラスコに、室温で、前記実施例 3 で得られたタンクステン錯体 6.0 mg、30 重量% 過酸化水素水 3.4 g および 1-フェネチルアルコール 1.22 g を仕込み、内温 90 °C で 6 時間攪拌、反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン 10 mL を加え、分液処理し、アセトフェノンを含む有機層を得た。アセトフェノンの収率は、99% であった（1-フェネ

チルアルコール基準)。

実施例 1 1

還流冷却管を付した 50 mL ナス型フラスコに、室温で、タングステン酸二ナトリウム・2水和物 1.58 g、水 4 g および 30 重量% 過酸化水素水 3.96 g を仕込み、15 分攪拌、保持し、淡黄色透明均一溶液を得た。該溶液に、リン酸 1.66 g を加え、室温で 2 時間攪拌、保持し、トリ (n-オクチル) アミン 1.77 g とジエチルエーテル 10 mL を加え、室温で 4 時間攪拌、保持した。その後、分液処理し、得られた有機層を濃縮処理して、黄色ワックス状固体のタングステン錯体 2.8 g を得た。収率 88% (タングステン基準)。

¹ H-NMR (溶媒: CDCl₃, TMS 基準, 単位: ppm)

δ 0.89 (t, 9H, J = 7.0 Hz), 1.2-1.5 (m, 30H), 1.73 (br, 6H), 3.10 (br, 2H), 3.55 (br, 4H), 6.0 (br, 2H)

¹³ C-NMR (溶媒: CDCl₃, TMS 基準, 単位: ppm)

δ 14.0, 22.6, 23.2, 26.0, 26.6, 28.9, 29.1, 29.2, 31.7, 52.6, 63.8

元素分析値: C: 45.6, H: 8.1, N: 2.2, P: 1.73

20

実施例 1 2

還流冷却管を付した 50 mL フラスコに、室温で、前記実施例 1 1 で得られたタングステン錯体 60 mg、30 重量% 過酸化水素水 3.4 g およびベンジルアルコール 1.08 g を仕込み、内温 90 °C で 6 時間攪拌、反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン 10 mL を加え、分液処理し、安息香酸を含む有機層を得た。安息香酸の収率は、94% であった (ベンジルアルコール基準)。

比較例 1

実施例 1において、リン酸 0.49 g を用いない以外は実施例 1 と同様に実施

して、ワックス状の淡黄色固体のタングステン錯体4. 13 gを得た。

IR (neat, 単位: cm⁻¹)

2956, 2922, 2853, 1550, 1466, 1378, 1045, 977, 958, 876, 815, 782, 720

5

産業上の利用可能性

本発明によれば、(A) タングステン金属やホウ化タングステン等のタングステン化合物等と、(B) 三級アミン、三級アミンオキシド、含窒素芳香族および含窒素芳香族N-オキシド類からなる群から選ばれる少なくとも一種と、

(C) 過酸化水素と、(D) リン酸とを接触せしめることにより、金属触媒が調製でき、該金属触媒を用いて、オレフィンと過酸化水素とから、クロロホルム等の環境面や労働安全衛生面で問題のある溶媒を反応溶媒に用いることなく、エポキシドが得られるため、工業的に有利である。また、反応条件を選択することにより、オレフィンの炭素-炭素二重結合が酸化的に切断されたアルデヒド等のカルボニル化合物やβ-ヒドロキシドロペルオキシド化合物が得られるため、この点からも工業的に有用である。

請求の範囲

1. (A) i) タングステンと、第 IIIb 族、第 IVb 族、第 Vb 族または第 VIb 族元素とからなるタングステン化合物、
ii) モリブデンと第 IIIb 族、第 IVb 族、第 Vb 族または第 VIb 族元
5 素とからなるモリブデン化合物、および
iii) タングステン金属およびモリブデン金属、
からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属または金属化合物
と、
(B) 三級アミン化合物、三級アミンオキシド化合物、含窒素芳香族化合物および含窒素芳香族N-オキシド化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物と、
(C) 過酸化水素と、
(D) リン酸化合物とを接触せしめてなる金属触媒。
2. 第 IIIb 族元素がホウ素であり、第 IVb 族元素が炭素であり、第 Vb 族元素
15 ガリンであり、第 VIb 族元素が酸素または硫黄である請求項 1 に記載の金属触媒。
3. (A) 群が、タングステン金属、ホウ化タングステン、炭化タングステン、
ケイ化タングステン、チッ化タングステン、リン化タングステン、酸化タ
ングステン、タングステン酸、タングステン酸二ナトリウム、硫化タング
20 ステン、モリブデン金属、ホウ化モリブデン、炭化モリブデン、ケイ化モ
リブデン、チッ化モリブデンまたはリン化モリブデン、酸化モリブデン、
モリブデン酸および硫化モリブデンからなる群である請求項 1 に記載の金属触媒。
4. (A) 群から選ばれる金属もしくは金属化合物が、タングステン金属、ホ
25 ワ化タングステンおよびモリブデン金属からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属もしくは金属化合物である請求項 1 から 3 の何れかに記載の金属触媒。
5. (A) 群から選ばれる金属が、タングステン金属である請求項 1 から 4 の何れかに記載の金属触媒。

6. リン酸化合物がリン酸、またはそのアルカリ金属塩もしくは土類金属塩である請求項1から5の何れかに記載の金属触媒。
7. 請求項1から6の何れかに記載の金属触媒の存在下に、オレフィンと過酸化水素とを、pH 2以上4以下の範囲で反応させることを特徴とするエポキシドの製造方法。
8. 請求項1から6の何れかに記載の金属触媒の存在下に、オレフィンと過酸化水素とを、pH 0以上2未満の範囲で反応させることを特徴とする β -ヒドロキシヒドロペルオキシド化合物またはカルボニル化合物の製造方法。
9. 請求項1から6の何れかに記載の金属触媒の存在下に、第一級または第二級アルコールと過酸化水素とを反応させることを特徴とする対応するカルボニル化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1' B01J31/22, C07C47/54, C07C49/78, C07C51/285, C07C53/126, C07C63/06, C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1' B01J21/00-38/74, C07F11/00, C07D301/00-305/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-349579 A (Ube Industries, Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims; Par. Nos. [0009] to [0020] (Family: none)	1-3, 6, 7 4, 5, 8, 9
X A	JP 6-37423 B2 (Nihon Jyoryu Kogyo Co., Ltd.), 18 May, 1994 (18.05.94), Claims; column 4, line 25 to column 7, line 7 (Family: none)	1-3, 6 4, 5, 7-9
P, X	WO 03/066615 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 August, 2003 (14.08.03), Full text & JP 15-300971 A	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 July, 2004 (27.07.04)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2004 (10.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2004/005312
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2004-167474 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 17 June, 2004 (17.06.04), Full text (Family: none)	1-3, 6
A	JP 3-236343 A (Sumitomo Pharmaceuticals Co., Ltd.), 22 October, 1991 (22.10.91), (Family: none)	1-9
A	JP 2002-201147 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 July, 2002 (16.07.02), & JP 14-201174 A & JP 14-201156 A & JP 14-201173 A & JP 14-201146 A & JP 14-201154 A & EP 1188735 A1 & US 2002/25906 A1	1-9
A	JP 2003-96016 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03), (Family: none)	1-9
P, A	JP 2003-171333 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 June, 2003 (20.06.03), (Family: none)	1-9
P, A	JP 2003-267905 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' B01J31/22, C07C47/54, C07C49/78, C07C51/285,
C07C53/126, C07C63/06, C07D301/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' B01J21/00-38/74, C07F11/00, C07D301/00-305/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-349579 A (宇部興産株式会社)	1-3, 6, 7
A	1999. 12. 21, 特許請求の範囲, 【0009】-【0020】 (ファミリーなし)	4, 5, 8, 9
X	JP 6-37423 B2 (日本蒸溜工業株式会社)	1-3, 6
A	1994. 05. 18, 特許請求の範囲, 4欄25行~7欄7行 (ファミリーなし)	4, 5, 7-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 07. 2004

国際調査報告の発送日

10. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後藤政博

4G 8926

電話番号 03-3581-1101 内線 6787

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
PX	WO 03/066615 A1 (住友化学工業株式会社) 2003. 08. 14, 全文 & JP 15-300971 A	1-7
EX	JP 2004-167474 A (日産化学工業株式会社) 2004. 06. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6
A	JP 3-236343 A (住友製薬株式会社) 1991. 10. 22 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-201147 A (住友化学工業株式会社) 2002. 07. 16 & JP 14-201174 A & JP 14-201156 A & JP 14-201173 A & JP 14-201146 A & JP 14-201154 A & EP 1188735 A1 & US 2002/25906 A1	1-9
A	JP 2003-96016 A (住友化学工業株式会社) 2003. 04. 03 (ファミリーなし)	1-9
PA	JP 2003-171333 A (住友化学工業株式会社) 2003. 06. 20 (ファミリーなし)	1-9
PA	JP 2003-267905 A (住友化学工業株式会社) 2003. 09. 25 (ファミリーなし)	1-9